

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. März 2005 (31.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/028367 A1 not Sk

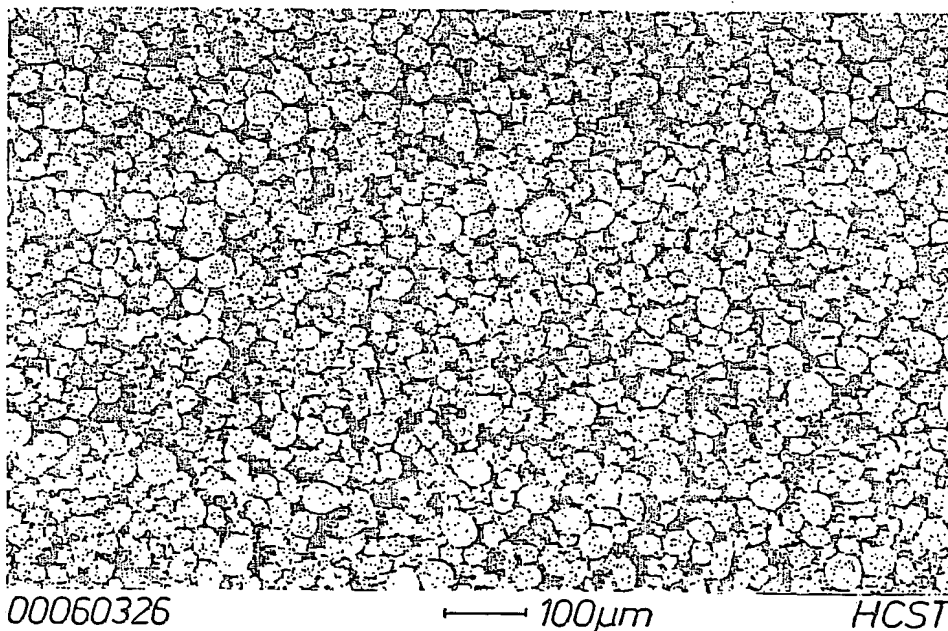
- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01G 1/02, 33/00, 35/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/009674
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
31. August 2004 (31.08.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10342600.0 12. September 2003 (12.09.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): H. C. STARCK GMBH [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECK, Karsten [DE/DE]; Am Heiligen Grabe 4, 38640 Goslar (DE). SEYEDA, Hady [DE/DE]; Moltkestr. 11, 38690 Vienenburg (DE). LERCH, Klaus [DE/DE]; Königstr. 110, 41564 Kaarst (DE). BALAN, Bianca, Agnes [DE/DE]; Franz-Trinks-Str. 2, 38102 Braunschweig (DE).
- (74) Anwalt: PETERS, Frank; Bayer Chemicals, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,

STA 229-WO

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: VALVE METAL-OXIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAID POWDER

(54) Bezeichnung: VENTILMETALLOXID-PULVER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a valve metal-oxide powder, in particular a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder, by the continuous reaction of a valve-metal compound containing fluoride with a base in the presence of water and by the subsequent calcination of the resultant product, said reaction taking place in a single reaction vessel at a temperature of at least 45 °C. The invention also relates to valve metal-oxide powders obtained by the method, said powders having a spherical morphology, a D<sub>50</sub> value of between 10 and 80 µm and a large BET surface area.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/028367 A1



PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetalloxidpulvers, insbesondere eines Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- oder Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulvers durch Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetalverbindungs mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von mindestens 45°C erfolgt, und so erhältliche Ventilmetalloxidpulver, die eine sphärische Morphologie, einen D<sub>50</sub>-Wert von 10 bis 80 µm und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen.

Ventilmetalloxid-Pulver und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetalloxidpulvers, insbesondere eines  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Pulvers, und so erhältliche Ventilmetalloxidpulver, die eine sphärische Morphologie, eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 80  $\mu\text{m}$  und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen.

Ventilmetalle, besonders die der 4.-6. Nebengruppe des Periodensystems und dort insbesondere Tantal und Niob, sowie deren Legierungen, haben vielfältige Anwendungen. Die Ventilmetalle werden in der Regel durch Reduktion geeigneter Ventilmetallverbindungen, insbesondere durch Reduktion von Ventilmetalloxiden hergestellt.

Ventilmetalloxidpulver sind jedoch nicht nur als Ausgangsstoff zur Herstellung der entsprechenden Metallpulver, sondern auch für zahlreiche weitere Anwendungen von Interesse. Beispielsweise werden Niob- und Tantaloxide mit hohen spezifischen Oberflächen in der Herstellung von gemischten Metall-Oxid-Materialien eingesetzt, welche z.B. als Katalysatoren und/oder Funktionskeramiken Anwendung finden.

Um bei der Herstellung solcher Metall-Oxid-Materialien sowohl eine gute Durchmischung von Tantaloxid und/oder Nioboxid mit den weiteren Reaktanden, wie zum Beispiel Kaliumcarbonat oder Molybdäntrioxid, als auch eine Reaktionsführung bei möglichst niedriger Temperatur zu erreichen, ist eine sphärische Morphologie der Ventilmetalloxide in Verbindung mit einer hohen spezifischen Oberfläche von Vorteil. M. Ziolek gibt in „Catalysis Today 78 (2003) 47-64“ eine Übersicht über Niob-haltige Katalysatoren. Als wichtigste Verbindungsklasse werden die Nioboxide genannt, die nach Möglichkeit eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen sollten.

In der Literatur sind bereits Verfahren zur Herstellung von Niob- und Tantaloxiden mit hohen spezifischen Oberflächen beschrieben. Die nach diesen Verfahren hergestellten Oxide weisen aber in der Regel keine sphärische Morphologie auf, bzw. es handelt sich um nanoskalige Ventilmetalloxidpulver.

So beschreibt DE 4 214 724 C2 die Herstellung feiner Keramikpulver enger Korngrößenverteilung in einer Gasphasenreaktion. Durch Umsetzung von Niob- oder Tantalpentachlorid mit Sauerstoff können so Niob- und Tantalpentoxide hergestellt werden, die gemäß Beispiel eine spezifische Oberfläche von 42  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen. Bedingt durch die Reaktionsführung in der Gasphase und die Freisetzung von Chlorgas ist dieses Verfahren allerdings sehr aufwändig. Das gemäß Beispiel hergestellte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  enthält zudem insgesamt 700 ppm an metallischen Verunreinigungen.

5 T. Tsuzuki und P.G. McCormick beschreiben in „Materials Transactions, Vol. 42, No. 8 (2001), 1623-1628“ eine mechanochemische Synthese von Niobpentoxid-Nanopartikeln. Dabei wird festes Niobpentachlorid mit festem Magnesiumoxid bzw. Natriumcarbonat zu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 43,3 bis 196  $\text{m}^2/\text{g}$  hergestellt. Festphasenreaktionen laufen jedoch nur  
sehr langsam ab. Es werden Umsetzungszeiten von mehreren Stunden beschrieben. Ein weiterer  
Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die erhaltenen Produkte verfahrensbedingt stark mit Natrium  
verunreinigt sind. So verunreinigte Niobpentoxide neigen bei einer Temperaturbehandlung  
( $T > 550^\circ\text{C}$ ) zur Ausbildung von  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  Phasen.

10 In „Topics in Catalysis Vol. 19, No. 2, 2002, 171-177“ beschreiben J.N. Kondo, Y. Takahara, B. Lee, D. Lu und K. Domen Verfahren zur Herstellung von mesoporösen Tantaloxiden. Nach der sogenannten NST-Methode (neutral surfactant template) wird Tantal(V)chlorid durch Zugabe des chelatisierenden Liganden Poly(alkylenoxid)block-Copolymer Pluronic P-123 (BASF) mittels in der Umgebungsluft vorhandener Feuchtigkeit hydrolysiert. Das so erhaltene  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  weist eine sehr hohe spezifische Oberfläche auf. Nachteilig bei diesem Verfahren ist einerseits die lange  
15 Reaktionsdauer von mindestens 6 Tagen, als auch die Entwicklung von  $\text{HCl}$ -Gas. Auch nach der sogenannten LAT (ligand-assisted templating) Methode wird  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 330 bis 410  $\text{m}^2/\text{g}$  erhalten. Nach dieser Methode wird Tantal(V)ethoxid unter Zugabe von Octadecylamin hydrolysiert. Das so erhaltene Produkt ist aber weder thermisch noch mechanisch stabil und damit für eine großtechnische Anwendung oder Weiterverarbeitung nicht  
20 einsetzbar. Zudem ist das eingesetzte Tantal(V)ethoxid sehr teuer.

Nanoskalige  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulver mit hohen spezifischen Oberflächen können gemäß C. Feldmann und H.-O. Jungk (Angew. Chem. 2001, 113, Nr. 2, 372-374) auch durch Hydrolyse von Niobethoxid in Diethylenglykol dargestellt werden. So dargestellte Niobpentoxide weisen eine spezifische Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche von ungefähr 100  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Nachteilig an diesem Ver-  
25 fahren ist wiederum, dass das eingesetzte Tantal(V)ethoxid sehr teuer ist und sich nur nanoskalige Oxidpartikel erhalten lassen.

Niobpentoxid mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 232  $\text{m}^2/\text{g}$  kann gemäß H. Kominami, K. Oki, M. Kohno, S. Onoue, Y. Kera und B. Ohtani (Journal of Materials Chemistry 2002, 11(2), 604-609) auch durch Hydrolyse von Niobbutoxid in Toluol dargestellt werden. Nachteilig an  
30 diesem Verfahren sind sowohl die mögliche Umweltbelastung durch den Einsatz von Toluol als Lösungsmittel als auch der hohe Materialpreis des eingesetzten Niobbutoxids.

Aus DE 103 07 716 A1 ist bekannt, dass man sphärische Niob- und Tantaloxide durch Fällung von Heptafluorotantalsäure ( $\text{H}_2\text{TaF}_7$ ) bzw. Heptafluoroniobsäure ( $\text{H}_2\text{NbF}_7$ ) oder deren Mischungen aus flusssaurer Lösung mittels Basen, insbesondere Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), herstellen kann. Dabei fällt

Tantalsäure  $\text{Ta}(\text{OH})_5$  oder Niobsäure  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  oder deren Mischung an, die anschließend durch Temperaturbehandlung, die sogenannte Kalzination, in das entsprechende Oxid überführt wird. Diese Oxide weisen allerdings niedrige spezifische Oberflächen von 0,41 bis 0,58  $\text{cm}^2/\text{g}$  auf.

Auch WO 97/13724 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmetalloxiden durch Fällung von  $\text{H}_2\text{TaF}_7$  bzw.  $\text{H}_2\text{NbOF}_5$  mittels Ammoniak. Die Fällung wird in mindestens zwei in Kaskade geschalteten Reaktionsgefäßen durchgeführt, wobei in jedem Reaktionsgefäß Temperatur, pH und Verweilzeit separat eingestellt werden. Dadurch lassen sich die spezifischen Oberflächen und die Dichten der erzeugten Ventilmetalloxide gezielt einstellen. Es werden Ventilmetalloxide mit hoher Oberfläche und geringer Dichte, sowie Ventilmetalloxide mit niedriger Oberfläche und hoher Dichte beschrieben. Unter Ventilmetalloxiden hoher Oberfläche werden gemäß WO 97/13724 A1 jedoch bereits solche Ventilmetalloxide verstanden, die eine BET-Oberfläche von größer als 2  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) bzw. von größer als 3  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) aufweisen. Als Maximalwert wird für Tantalpentoxid-Partikel eine BET-Oberfläche von 11  $\text{m}^2/\text{g}$  genannt. In den Beispielen wird eine maximale BET-Oberfläche von 6,7  $\text{m}^2/\text{g}$  erreicht (Beispiel 6). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Ventilmetalloxiden mit hoher Oberfläche zeigen, dass diese Produkte unregelmäßige Morphologien aufweisen (Fig. 3A bis 3D und Fig. 5A bis 5D). Sphärische Ventilmetalloxidpulver mit hoher BET-Oberfläche lassen sich also gemäß WO 97/13724 A1 nicht erhalten. Nachteilig an dem Vorgehen gemäß WO 97/13724 A1 ist weiterhin, dass mit der Reaktionsführung in mindestens zwei Reaktionsgefäßen, in denen die wesentlichen Verfahrensparameter jeweils separat eingestellt werden müssen, ein erhöhter Regelungsaufwand verbunden ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, Ventilmetalloxidpulver, insbesondere  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Pulver zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere für Festkörperreaktionen eignen, beispielsweise zur Anwendung als Katalysator oder zu dessen Herstellung und als Elektrokeramiken oder zu deren Herstellung, und ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Ventilmetalloxidpulver anzugeben.

Die Aufgabe wird durch Ventilmetalloxidpulver, die eine sphärische Morphologie, einen  $D_{50}$ -Wert von 10 bis 80  $\mu\text{m}$  und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen, und ein Verfahren zu deren Herstellung durch Fällung fluoridhaltiger Ventilmetalverbindungen mit einer Base bei erhöhter Temperatur gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetalloxidpulvers durch kontinuierliche Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetalverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, wobei die Umsetzung in

nur einem Reaktionsgefäß durchgeführt wird und bei einer Temperatur von 45°C bis zum Siedepunkt der Reaktionsmischung bei ca. 105°C erfolgt.

Bei der Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetalloverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser kommt es in der Regel zur Bildung von Ventilmetalhydroxiden, beispielsweise von Niob-  
5 säure ( $\text{Nb}(\text{OH})_5$ ) oder Tantalsäure ( $\text{Ta}(\text{OH})_5$ ). Solche Ventilmetalhydroxide sind in wässrigen Systemen unlöslich und fallen daher aus der Reaktionsmischung aus. Diese Umsetzung wird daher oft als Fällung oder Fällungsreaktion bezeichnet.

Erfindungsgemäß erfolgt die Fällungsreaktion bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise beträgt die Temperatur 50 bis 75°C, insbesondere bevorzugt 55 bis 70°C.

10 Obwohl die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmetalloverbindung mit der Base prinzipiell auch batchweise oder semi-kontinuierlich erfolgen kann, wird die Fällungsreaktion erfindungsgemäß kontinuierlich durchgeführt. Dabei wird erfindungsgemäß so vorgegangen, dass sowohl fluoridhaltige Ventilmetalloverbindung, als auch Base kontinuierlich einem Reaktionsraum zugeführt werden und das bei der Umsetzung entstehende Produkt kontinuierlich abgezogen wird.

15 Die Umsetzung erfolgt in nur einem einzigen Reaktionsgefäß. Dies hat den Vorteil, dass der apparative und der regeltechnische Aufwand auf einem Minimum gehalten werden können. Bei dem Reaktionsgefäß kann es sich beispielsweise um einen Rühr-, einen Rohr- oder einen Schlaufenreaktor handeln. Vorzugsweise wird ein Rührreaktor eingesetzt.

Das für die Umsetzung benötigte Wasser kann im Reaktionsraum vorgelegt und bei Bedarf nach-  
20 dosiert werden. Am vorteilhaftesten ist es jedoch, die fluoridhaltige Ventilmetalloverbindung und die eingesetzte Base jeweils in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension einzusetzen. Somit wird das Wasser zusammen mit den Reaktanden zugegeben, was eine kontinuierliche Reaktionsführung unter Gewährleistung einer gleichbleibenden Konzentration der Reaktionspartner erlaubt.

Bei dem Ventilmetall handelt es sich vorzugsweise um Niob und/oder Tantal. Entsprechend  
25 werden als fluoridhaltige Ventilmetalloverbindung vorzugsweise Heptafluoroniobsäure ( $\text{H}_2\text{NbF}_7$ ) oder Heptafluorotantalsäure ( $\text{H}_2\text{TaF}_7$ ) eingesetzt.

Je nach gewünschter Reinheit des Ventilmetalloxidpulvers kann es nötig sein, die fluoridhaltige Ventilmetalloverbindung bzw. die Base vor der Umsetzung, gegebenenfalls mehrfach, aufzu-  
30 reinigen. Verunreinigungen können so bei Bedarf bis in den Parts-per-billion(ppb)-Bereich reduziert werden.

Die fluoridhaltige Ventilm Metallverbindung wird vorzugsweise als wässrige Lösung eingesetzt, wobei die Konzentration an fluoridhaltiger Ventilm Metallverbindung, bezogen auf das Ventilm Metall, vorzugsweise 0,3 bis 1,2 mol/l, insbesondere bevorzugt 0,6 bis 0,9 mol/l beträgt.

- Als Base wird vorzugsweise Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalihydroxid, insbesondere bevorzugt Ammoniak eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als Base wässrige Ammoniak-Lösung mit einer Ammoniakkonzentration von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 6 bis 10 Gew.-% eingesetzt.

- Die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilm Metallverbindung mit der Base wird vorzugsweise bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7 bis 14 durchgeführt, insbesondere bevorzugt bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7,0 bis 8,0.

- Bei der erfindungsgemäßen Reaktionsführung werden die Volumenströme vorzugsweise so eingestellt, dass das Verhältnis von Volumenstrom an wässriger Lösung einer fluoridhaltigen Ventilm Metallverbindung zum Volumenstrom an wässriger Lösung der Base von 1 : 0,9 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1,0 bis 1 : 1,5 beträgt. Durch geeignete Wahl der Volumenströme und der Konzentrationen der eingesetzten Lösungen wird das molare Konzentrationsverhältnis von fluoridhaltiger Ventilm Metallverbindung, berechnet als Ventilm Metall, zu Base vorzugsweise auf einen Wert von 1 : 5,6 bis 1 : 8,5 eingestellt.

Der absolute Volumenstrom an wässriger Lösung einer fluoridhaltigen Ventilm Metallverbindung beträgt vorzugsweise 1 bis 1000 l/h, besonders bevorzugt 200 bis 600 l/h.

- Die Verweilzeit des Fällungsprodukts im Reaktionsraum beträgt beispielsweise zwischen 0,25 und 24 h, bevorzugt aber zwischen 30 min und 3 h.

- Das so erhaltene sphärische Fällungsprodukt, ein Ventilm Metallhydroxid, wird in der Regel durch Filtration abgetrennt, gewaschen und getrocknet und anschließend zum Ventilm Metalloxid kalziniert. Falls nötig kann sich eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen, Mahlen oder Agglomerieren anschließen. Falls bei einer solchen mechanische Behandlung mit einem entsprechend hohen Energieeintrag gearbeitet wird, kann die sphärische Morphologie zerstört und das Ventilm Metalloxid in eine andere Morphologie überführt werden.

- Das Waschen des Fällungsprodukts erfolgt vorzugsweise mit deionisiertem Wasser. Besonders bevorzugt wird der Waschvorgang mehrstufig durchgeführt, wobei zunächst ein- oder mehrfach mit der wässrigen Lösung einer Base, vorzugsweise der Base, die auch zur Fällung eingesetzt wird, und anschließend ein- oder mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen wird.

Der Waschung schließt sich in der Regel ein Trocknungsschritt an. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 50-150°C, besonders bevorzugt von 70-110°C getrocknet. Die Trocknungszeit beträgt vorzugsweise 1 bis 100 h, besonders bevorzugt 10 bis 30 h.

- Um das Fällungsprodukt in das gewünschte Ventilmetalloxid zu überführen, ist eine Temperaturbehandlung bei hoher Temperatur, die sogenannte Kalzination notwendig. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 250-1400°C, besonders bevorzugt von 300-600°C kalziniert. Die Kalzinationszeit beträgt vorzugsweise 0,1 bis 100 h, besonders bevorzugt 1 bis 50 h, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 h. Die Kalzination wird vorzugsweise unter nicht reduzierenden Bedingungen, beispielsweise in Gegenwart von Edelgas oder Raumluft, vorzugsweise in Gegenwart von Luft-sauerstoff durchgeführt.

Die Struktur der Ventilmetalloxid-Partikel kann durch eine Hochtemperaturbehandlung, bevorzugt im Temperaturbereich >1000°C, insbesondere bevorzugt nahe dem Schmelzpunkt der Oxide stabilisiert werden. Dadurch können Sinterbrücken zwischen den Primärkörnern verstärkt und die Porenstruktur gezielt variiert werden.

- Nach der gegebenenfalls erfolgten Hochtemperaturbehandlung kann sich wiederum eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen oder Mahlen anschließen. Eventuell eingetragene Verunreinigungen wie Kohlenstoff können über eine Nachglühung an Luft, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 800-1200°C entfernt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung sphärischer Ventilmetalloxidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $D_{50}$ , bestimmt mittels Mastersizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 15 und 40  $\mu\text{m}$ , und einer hohen BET-Oberfläche, bestimmt mittels der  $\text{N}_2$ -3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 von mindestens 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- Die erhaltenen Ventilmetalloxidpulver zeichnen sich weiterhin durch eine sehr enge Korngrößenverteilung der sphärischen Agglomerate aus. Erfindungsgemäß hergestellte Ventilmetalloxide lassen sich durch Reduktion zu Ventilmetallpulvern oder Ventilmetallsuboxiden umsetzen, die vergleichbare Oberflächen und Kapazitäten zu den bislang bekannten, hochkapazitiven Pulvern aufweisen. Im Gegensatz zu diesen bleibt die Fließfähigkeit erhalten. Solche Pulver sind daher hervorragend zur Herstellung von Kondensatoranoden und Kondensatoren geeignet. Durch die homogene Korngrößenverteilung und vergleichsweise geringe Agglomeratgröße wird eine gleichmäßige Packungsdichte in der Anode und somit eine Verbesserung der Qualität und der Ausbeute beim Verwender erzielt. Darüber hinaus kann auch die Sekundärstruktur so eingestellt werden, dass eine gute Imprägnierbarkeit des Agglomerats auch bei sehr feiner Primärstruktur erhalten bleibt.



Gegenstand der Erfindung sind daher auch sphärische Ventilmetalloxidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $D_{50}$ , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80  $\mu\text{m}$ , und einer BET-Oberfläche, bestimmt mittels der  $\text{N}_2$ -3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 von mindestens 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- 5 Solche Ventilmetalloxidpulver sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

Zur Bestimmung der Morphologie der Ventilmetalloxidpulver werden bildgebende Verfahren eingesetzt. Unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops bei 200-facher Vergrößerung wird eine zweidimensionale Abbildung einer Pulverprobe gewonnen. Dazu wird das Pulver auf einen quadratischen Träger mit haftender Oberfläche aufgebracht. Es wird ein Sichtbereich  
10 untersucht, in dem mindestens 200 Partikel sichtbar sind. Die in dieser Abbildung sichtbaren Pulverpartikel werden ausgewertet. Dazu wird um ein abgebildetes Pulverpartikel ein Kreis gelegt, der die beiden Punkte des Partikelumfangs berührt, die maximalen Abstand voneinander aufweisen. Es wird ein weiterer Kreis mit identischem Mittelpunkt gezogen, der nunmehr die beiden Punkte des Partikelumfangs berührt, die minimalen Abstand voneinander aufweisen. Das  
15 Verhältnis des Durchmessers dieser beiden Kreise dient als Beschreibungskriterium für die Morphologie des Ventilmetalloxidpulvers. Ein ideal kugelförmiges Pulverpartikel weist ein Verhältnis von 1 auf, da alle Punkte auf der Oberfläche des Pulverpartikels gleich weit vom Mittelpunkt des Partikels entfernt sind.

- Unter sphärischen Ventilmetalloxidpulvern, d.h. Ventilmetalloxidpulvern deren Pulverpartikel  
20 annähernd Kugelgestalt aufweisen, werden solche Pulver verstanden, bei denen mindestens 95 % der Pulverpartikel ein Verhältnis von Durchmesser des größeren Kreises zu Durchmesser des kleineren Kreises von 1,0 bis 1,4 aufweisen.

Vorzugsweise beträgt der mittlere Partikeldurchmesser  $D_{50}$ , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 15 bis 40  $\mu\text{m}$ .

- 25 Die BET-Oberfläche bestimmt mittels  $\text{N}_2$ -3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 beträgt vorzugsweise mindestens 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere bevorzugt mindestens 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt mindestens 40  $\text{m}^2/\text{g}$  und ganz besonders bevorzugt mindestens 60  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die maximale BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise 225  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Ventilmetalloxidpulvern um ein Niob-  
30 oder Tantaloxidpulver, beispielsweise  $\text{NbO}_2$ -,  $\text{NbO}$ -,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -,  $\text{TaO}_2$ -,  $\text{TaO}$ -,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Pulver oder ein Niob- oder Tantalsuboxid, insbesondere bevorzugt um  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Pulver.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, wobei die Beispiele das Verständnis des erfindungsgemäßen Prinzips erleichtern sollen, und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.

### Beispiele

Die in den folgenden Beispielen hergestellten Metalloxidpulver bzw. Metallpulver wurden wie in den Beispielen angegeben hinsichtlich verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften untersucht. Soweit nicht anders vermerkt, wurde dabei wie folgt vorgegangen:

- 5 Die Korngrößenverteilung ( $D_{10}$ -,  $D_{50}$ - und  $D_{90}$ -Werte) wurde mittels Laserbeugung unter Verwendung eines MasterSizer S $\mu$  der Firma MALVERN (ASTM B 822) und die spezifische Oberfläche nach dem bekannten Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) mittels der N $_2$ -3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 bestimmt. Bei den Prozentangaben handelt es sich, sofern nicht anders angegeben um Gewichtsprozent.

10 Vergleichsbeispiel 1

Nb $_2$ O $_5$  mit hoher spezifischer Oberfläche

- 15 Zu 200 ml Niob(V)ethoxid wurden 80 ml deionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben. Das so erhaltene Niob(V)hydroxid (Niobsäure) wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Niob(V)hydroxid 17 Stunden bei 100°C getrocknet und anschließend 4 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert. Es wurden 280 g Nb $_2$ O $_5$  mit einer spezifischen Oberfläche von 80 m $^2$ /g erhalten.

Fig. 1 gibt eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung des so hergestellten Nb $_2$ O $_5$  bei 100-facher Vergrößerung wieder. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Pulverpartikel unregelmäßig geformt sind und teilweise Plättchenform aufweisen.

20 Vergleichsbeispiel 2

Sphärisches Nb $_2$ O $_5$  niedriger spezifischer Oberfläche

- Unter Vorlage von 200 l deionisiertem Wasser wurden 7490 l wässrige H $_2$ NbF $_7$  Lösung (Konzentration Nb : 80 g/l) kontinuierlich mit 7500 l 9 %iger wässriger NH $_3$ -Lösung gefällt. Die Temperatur der Lösung betrug ca. 32°C, wobei der pH-Wert auf  $7,6 \pm 0,4$  eingestellt wurde. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, dann mit 3 %iger wässriger NH $_3$ -Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)hydroxid wurde für 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Durch Kalzination des getrockneten Niob(V)hydroxids an Luft bei einer Temperatur von 400°C für 2 h wurde ein Nb $_2$ O $_5$ -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 1,6 m $^2$ /g erhalten.

Vergleichsbeispiel 3

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit hoher spezifischer Oberfläche

- 5 Zu 1000 ml Tantal(V)ethoxid wurde ein Überschuss an deionisiertem Wasser unter Rühren zugegeben. Das so erhaltene Tantal(V)hydroxid wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Tantal(V)hydroxid 17 h bei 75°C getrocknet. Es wurden 872,1 g Tantal(V)hydroxid mit einem Restwasser-Gehalt von 9,78 % erhalten. 55g dieses Materials wurden 2 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert. Das so erhaltene Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wies eine spezifische Oberfläche von 76 m<sup>2</sup>/g auf.

Vergleichsbeispiel 4

- 10 Sphärisches Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> niedriger spezifischer Oberfläche

- Unter Vorlage von 300 l deionisiertem Wasser wurden 6360 l wässrige H<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> Lösung mit einer Konzentration von ca. 82 g/l Ta kontinuierlich mit 5655 l 6 %iger wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung so gefällt, dass der pH-Wert 7,6 ± 0,4 betrug. Die Temperatur der Lösung betrug ca. 35°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfliternutsche abgepresst, zuerst mit einer 3 %igen wässrigen NH<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Tantal(V)hydroxid wurde 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 400°C an Luft kalziniert. Das in dieser Weise hergestellte Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wies eine spezifische Oberfläche von 1 m<sup>2</sup>/g auf.

Beispiel 1

- 20 Unter Vorlage von 300 l deionisiertem Wasser wurden in einem Rührreaktor 3700 l wässrige H<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> Lösung mit einer Konzentration von 84 g/l Nb kontinuierlich mit 5500 l 6 %iger wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung gefällt. Die wässrige-H<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 6 %ige wässrige NH<sub>3</sub>-Lösung mit einem Volumenstrom von 450 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 ± 0,4 eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug 56°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfliternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das feuchte Niob(V)hydroxid wurde 24h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Durch Kalzination des getrockneten Niob(V)hydroxides bei einer Temperatur von 500°C für 2h wurde ein Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver erhalten, welches eine spezifische Oberfläche von 94 m<sup>2</sup>/g, sowie eine sphärische Morphologie aufwies.

MasterSizer –Analysenwerte [ $\mu\text{m}$ ]:	D10	1,77
	D50	17,26
	D90	33,27

### Beispiel 2

- 5 Unter Vorlage von 400 l deionisiertem Wasser wurden 4662 l wässrige  $\text{H}_2\text{NbF}_7$  Lösung mit einer Konzentration von 81 g/l Nb kontinuierlich mit 4600 l 9 %iger wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung gefällt. Die wässrige  $\text{H}_2\text{NbF}_7$  Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 9 %ige wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung mit einem Volumenstrom von 300 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf  $7,6 \pm 0,4$  eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug  $63^\circ\text{C}$ . Die so erhaltene Suspension wurde über eine
- 10 Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)hydroxid wurde 24 h bei  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Das Niob(V)hydroxid wies eine spezifische Oberfläche von  $201 \text{ m}^2/\text{g}$  auf und zeigte eine größtenteils sphärische Morphologie. Kalzination für 2 h bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  ergab ein  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von  $116 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer
- 15 sphärischen Morphologie.

MasterSizer –Analysenwerte [ $\mu\text{m}$ ]:	D10	2,10
	D50	20,21
	D90	37,28

- Fig. 2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische (REM) Abbildung des erhaltenen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulvers
- 20 (100-fache Vergrößerung). Die sphärische Morphologie ist deutlich zu erkennen.

### Beispiel 3

- Unter Vorlage von 400 l deionisiertem Wasser wurden 9020 l wässrige  $\text{H}_2\text{NbF}_7$  Lösung mit einer Konzentration von 80 g/l Nb kontinuierlich mit 10000 l 9 %iger wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung gefällt. Die wässrige  $\text{H}_2\text{NbF}_7$  Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 9 %ige wässriger
- 25  $\text{NH}_3$ -Lösung mit einem Volumenstrom von 300 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf  $7,6 \pm 0,4$  eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug  $69^\circ\text{C}$ . Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)hydroxid wurde 24 h bei  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Kalzination für 2h bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  resultierte in
- 30  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer sphärischen Morphologie.

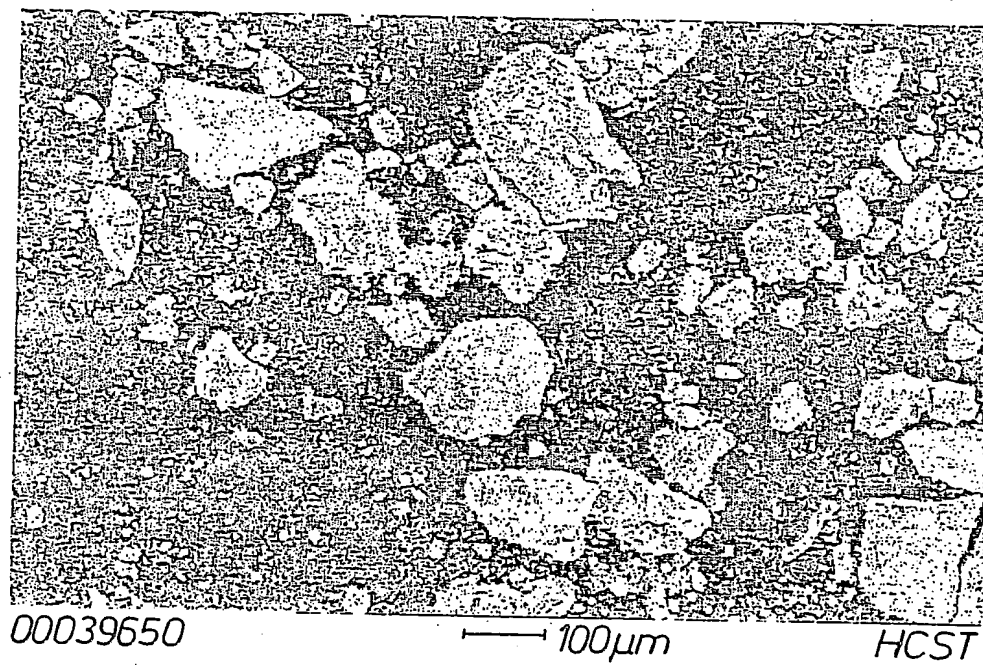


**Patentansprüche:**

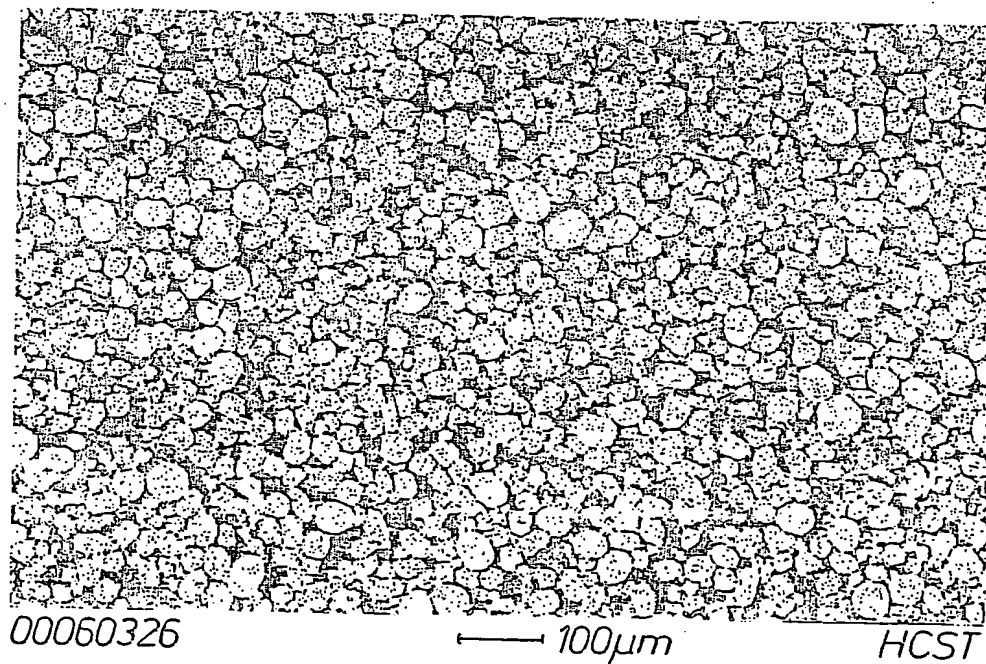
1. Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetalloxidpulvers durch kontinuierliche Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, dadurch gekennzeichnet, dass die  
5 Umsetzung in nur einem Reaktionsgefäß durchgeführt wird und bei einer Temperatur von mindestens 45°C erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Reaktionsgefäß zwischen 30 Minuten und 3 Stunden beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die fluoridhaltige  
10 Ventilmetallverbindung und die eingesetzte Base jeweils in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung um  $H_2NbF_7$  oder  $H_2TaF_7$  handelt.
5. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Base  
15 Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalihydroxid eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Base wässrige Ammoniak-Lösung mit einer Ammoniakkonzentration von 3 bis 15 Gew.-% eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Um-  
20 setzung der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit der Base bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7 bis 14 durchgeführt wird.
8. Sphärisches Ventilmetalloxidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $D_{50}$ , be-  
stimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80  $\mu m$ , dadurch gekennzeichnet,  
dass die BET-Oberfläche bestimmt mittels  $N_2$ -3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663  
mindestens 10  $m^2/g$  beträgt.
- 25 9. Ventilmetalloxidpulver gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetalloxid um ein Niob- oder Tantaloxid handelt.
10. Ventilmetalloxidpulver gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetalloxid um  $Nb_2O_5$  oder  $Ta_2O_5$  handelt.

- 1 / 2 -

*Fig. 1*

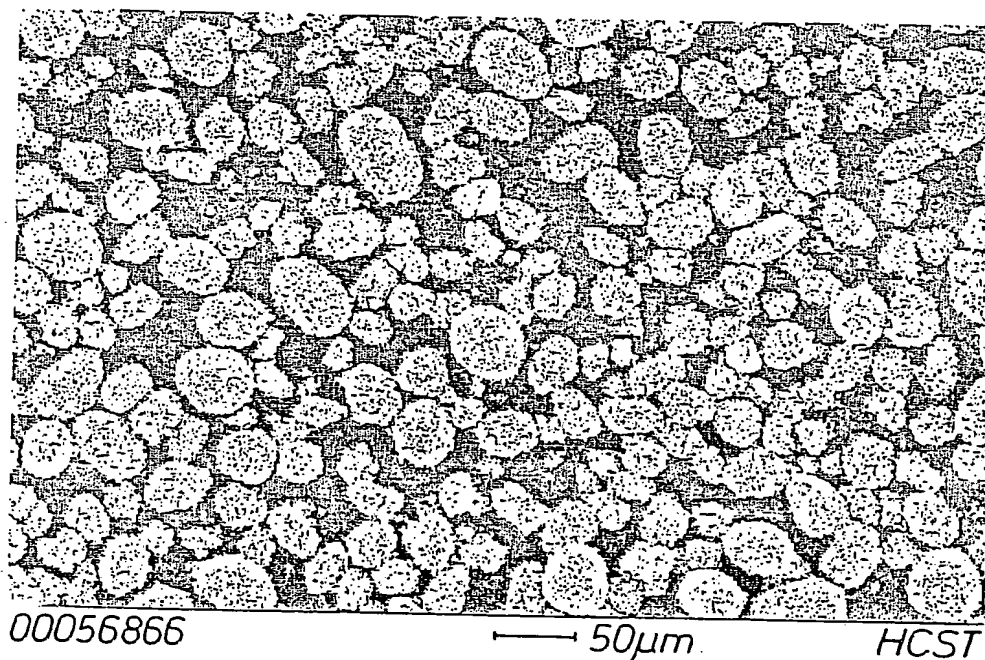


*Fig. 2*





*Fig. 3*



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009674

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G1/02 C01G33/00 C01G35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 338 832 B1 (BROWN PATRICK M. ET AL) 15 January 2002 (2002-01-15)	1-7
A	figures 1,2c; example 1; table 1	8-10
X	US 6 136 062 A (LOEFFELHOLZ JOSUA ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24)	8-10
	table 1	
Y	US 3 112 991 A (FISHER WILLIAM B) 3 December 1963 (1963-12-03)	1-7
	column 1, lines 44-47 column 3, lines 27-45	
Y	DE 44 22 761 C (STARCK H C GMBH CO KG) 7 March 1996 (1996-03-07)	1-7
	example 1	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2004

Date of mailing of the international search report

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/009674

## Box I. Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: Claims: 1-8  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

**SEE SUPPLEMENTAL SHEET**

3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II. Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.